(51) Int. Cl. 2: C 09 D 3/58
C 08 J 3/24

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

DT 24 62 453 A 1

# (11) Offenlegungsschrift 24 62 453

(21) Aktenzeichen: P 24 62 453.1
(22) Anmeldetag: 26. 9. 74
(43) Offenlegungstag: 3. 3. 77

(30) Unionspriorität:

| (32) (33) (31) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 27. 9. 73 | Japan | 108808-73 | 27. 9. 73 | Japan | 108809-73 |
| 1. 10. 73 | Japan | 110393-73 | 24. 12. 73 | Japan | 3633-74 |

(54) Bezeichnung: Polyamidhärter für wässrige Epoxid-Anstrichmassen

(62) Ausscheidung aus: P 24 46 092.2

(71) Anmelder: Dai Nippon Toryo Co., Ltd., Osaka (Japan)

(74) Vertreter: Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dr.-Ing. Ae.E.; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob, P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

(72) Erfinder: Hosoda, Minoru; Murayama, Fumio; Yokohama; Kasiwagi, Eiichi, Fujisawa; Isayama, Kohei, Kamakura; Kanagawa (Japan)

DT 24 62 453 A 1

2. 77 709 809/1090 21/90

SDOCID: <DE___2462453A1_I_>

PATENTANWÄLTE

A. GRÜNECKER
DIPL.-ING.
H. KINKELDEY
DR.-ING.
W. STOCKMAIR
DR.-ING. · AE (CALTECH)
K. SCHUMANN
DR. RER. NAT. · DIPL.-PHYS.
P. H. JAKOB
DIPL.-ING.
G. BEZOLD
DR. RER. NAT. · DIPL.-CHEM.

MÜNCHEN

E. K. WEIL
DR. RER. OEC. ING.

LINDAU

8 MÜNCHEN 22
MAXIMILIANSTRASSE 43

2462453

DAI NIPPON TORYO CO., LTD.
No. 38, Nishinoshimono-cho,
Konohana-ku, Osaka-shi,
JAPAN

21. Oktober 1976
P 8565 I-64/ku

# Polyamidhärter für wässrige Epoxid-Anstrichmassen

Die Erfindung betrifft Polyamidhärter für die Verbesserung der Filmbildungseingeschaften wässriger Epoxyharz-Anstrichmassen.

Es sind bereits verschiedene Härter für Epoxyharz-Emulsionszubereitungen bekannt. Ein Beispiel für einen Härter für Epoxyharzzubereitungen ist ein Polyamidreaktionsprodukt, das von einer polymeren Fettsäure und einem aliphatischen Polyamin abgeleitet ist und endständige Aminogruppen aufweist (US-Patentschriften 2 811 495 und 2 899 397), ein von einer Carbonsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und einem tertiären Amin abgeleitetes Aminsalz (US-Patentschrift 3 640 926), ein von einem Diamin und einer Dicarbonsäure abgeleitetes Polyamid (US-Patentschrift 3 355 409), ein mit Phenol modifiziertes Polyamin



NSDOCID: <DE___2462453A1_I_>

(US-Patentschrift 3 383 347), ein Amino enthaltendes Polyamid, hergestellt durch Umsetzung eines Polyamins mit einer polymerisierten Fettsäure (US-Patentschrift 3 324 041) und dergleichen.

In der Regel wird ein Epoxyharz vom Bisphenol-Typ als Träger bzw. Verdünnungsmittel für einen wäßrigen Epoxyharz-Anstrich verwendet.

Das Epoxyharz vom Bisphenol-Typ hat jedoch den wesentlichen Nachteil, daß das Epoxyharz kristallisiert, wenn es drei Monate oder länger gelagert wird, insbesondere bei niedrigen Temperaturen. Der Grund für diese unerwünschte Kristallisation ist noch nicht bekannt; im Hinblick auf die Tatsache, daß ein flüssiges Epoxyharz mit einem engen Molekulargewichtsverteilungsbereich bei niedrigen Temperaturen leicht kristallisiert, wird jedoch angenommen, daß die Kristallisation auf die Ausrichtung von Molekülen mit der gleichen Struktur zurückzuführen ist. Wenn sich in dem Epoxyharz einmal Kristalle gebildet haben, wachsen sie allmählich und fallen schließlich in Form von Teilchen aus, welche das flüssige Harz undurchsichtig (opak) machen. Dieses Phänomen tritt insbesondere dann auf, wenn der Anstrich allmählich auf etwa $0^{\circ}C$ abgekühlt wird, und die ausgefallenen Teilchen werden beim Erhitzen wieder gelöst. Dieses Phänomen ähnelt sehr dem Phänomen, nach dem anorganische Salze aus wäßrigen Lösungen auskristallisieren. Die Wiederauflösung von Kristallen in einem Epoxyharz erfolgt im allgemeinen nicht bei Temperaturen, die sich Raumtemperatur nähern. Daher ist es sehr schwierig, den ursprünglichen Zustand wieder herzustellen, indem man die Kristalle in dem Epoxyharz



SDOCID: <DE___2462453A1_I_>

stillstehen läßt, und es ist im allgemeinen erforderlich, den Kristalle enthaltenden Anstrich durch äußeres Erhitzen oder dergleichen auf etwa 50°C zu erwärmen. Außerdem tritt bei einem wäßrigen Epoxyharzanstrich die Zerstörung der Emulsionsteilchen vor der Kristallisation auf und, wenn die Zerstörung von Emulsionsteilchen auftritt, ist es unmöglich, den ursprünglichen Zustand wieder herzustellen, selbst wenn man anschließend erhitzt. Deshalb hat ein wäßriger Epoxyharzanstrich den wesentlichen Nachteil, daß ein einmal kristallisierter Anstrich nicht mehr verwendet werden kann.

Das als Hauptkomponente des Trägers verwendete Epoxyharz hat die oben angegebenen Nachteile und außerdem ist bisher kein optimaler Härter für wäßrige Epoxyharzzubereitungen entwickelt worden.

Wenn beispielsweise ein Polyamidharz mit einem hohen Aminwert als Härter verwendet wird, hat die daraus resultierende Zubereitung den Nachteil, daß auch nach dem Verstreichen der Topfzeit keine Gelierung auftritt und keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten werden, wenn ein Härter dieses Typs verwendet wird.

Insbesondere tritt dann, wenn ein gewöhnliches Polyamidharz mit einem Epoxyharz gemischt wird und die daraus resultierende Masse auf ein Substrat aufgebracht wird, selbst nach dem Verstreichen der Topfzeit fast keine Gelierung auf, sondern es tritt nur eine partielle Gelierung auf, da unter den hohen Feuchtigkeitsbedingungen kaum Wasser aus dem Überzugsfilm verdampft. Im Extremfalle wird kein gleichmäßiger Film erhalten, sondern es bleibt ein pulverförmiger Film zurück. Dies ist ein Nach-



VSDOCID: <DE___2462453A1_I_>

teil, der zu beobachten ist, wenn ein Polyamid als Härter verwendet wird. Das heißt mit anderen Worten, im Falle eines wäßrigen Epoxyharzanstriches nimmt dann, wenn in dem Überzugsfilm Wasser vorhanden ist, die Aktivität des Härters ab und insbesondere unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen wird fast kein Wasser aus dem Überzugsfilm verdampft und deshalb tritt auch nach dem Verstreichen der Topfzeit keine Gelierung auf.

Im allgemeinen wird ein Epoxyharzanstrich als Grundieranstrich zum Beschichten von Brücken, Tanks oder dergleichen verwendet. Wenn er jedoch auf besonders enge Oberflächen oder auf die innere Oberfläche eines Tanks oder des Ballasttanks eines Schiffes, die in einem im wesentlichen versiegelten Zustand vorliegt, aufgebracht wird, tritt der oben erwähnte Nachteil auf und es kann kein genügend ausgehärteter Film erhalten werden.

Es ist bereits ein Anstrich mit ausgezeichneten Rostschutzeigenschaften und einer ausgezeichneten Chemikalienbeständigkeit hergestellt worden durch Verwendung eines Pigments vom Chromat-Typ in Kombination mit einer wäßrigen Epoxyharzmasse, wie sie oben erwähnt ist. In diesem Anstrich, der ein Pigment vom Chromat-Typ enthält, werden jedoch die Chromionen allmählich aus dem Überzugsfilm herausgelöst und es besteht die Gefahr, daß dadurch eine Umweltverschmutzung verursacht wird.

Aus den vorstehenden Angaben geht hervor, daß konventionelle wäßrige Epoxyharzanstriche verschiedene Nachteile haben und daß dann, wenn sie als Grundieranstriche vom natürlich trocknenden Typ verwendet werden, verschiedene Probleme auftreten.



SDOCID: <DE___2462453A1_I_>

Ziel der Erfindung ist es daher, die Kristallisation in einem wäßrigen Epoxyharzanstrich während der Lagerung, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, zu verhindern und die Filmbildungseigenschaften in einer wäßrigen Epoxyharzzubereitung unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen zu verbessern. Ziel der Erfindung ist es insbesondere, einen wäßrigen Epoxyharzanstrich anzugeben, der einen Film mit einer ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit liefert, und die physikalischen und chemischen Eigenschaften des aus einem solchen wäßrigen Epoxyharzanstrich hergestellten Filmes zu verbessern.

Gegenstand der Erfindung ist ein Polyamidhärter für die Verbesserung der Filmbildungseigenschaften wässriger Epoxyharz-Anstrichmassen, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er besteht aus einem von einer Dimersäure und einem Polyätherdiamin abgeleiteten Polyamidharz oder einem von einer Dimersäure, einem Polyätherdiamin und einem Kettenverlängerungsmittel und/oder einem aliphatischen Amin abgeleiteten Polyamidharz, gegebenenfalls im Gemisch mit einer aromatischen Aminverbindung.

Die erfindungsgemäßen Härter eignen sich insbesondere als Bestandteile einer wässrigen Epoxyharz-Anstrichzubereitung, mit der die vorstehend erwähnten Nachteile überwunden werden können und die enthält oder besteht aus einer Epoxyharz-Emulsion (I), die hergestellt worden ist durch Emulgieren von (A) 98 bis 50 Gew.-% eines Epoxyharzes vom Bisphenol-Typ und (B) 2 bis 50 Gew.-% mindestens eines Vertreters aus der Gruppe (1) der Epoxyharze vom Novolak-Typ, (2) der Epoxyharze vom Dimersäure-Typ und



NSDOCID: <DE___2462453A1_I_>

Novolak-Typ, (2) der Epoxyharze vom Dimersäure-Typ und der Epoxyharze vom Trimersäuretyp und (3) der methylsubstituierten Bisphenolepoxyharze in Wasser mit (II) einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel mit einem hydrophilen-lipophilen Gleichgewichtswert (HLB-Wert) von mindestens 15, insbesondere einem polyoxyäthylen-benzylierten Phenyläther, als Emulgator, (III) einem Härter, bestehend aus einem von einer dimeren Säure und einem Polyätherdiamin abgeleiteten Polyamidharz oder einer Mischung dieses Polyamidharzes mit einer aromatischen Aminverbindung und (IV) gegebenenfalls mindestens einem Vertreter aus der Gruppe der Molybdänsäuresalze von Strontium, Calcium, Kalium, Eisen (zweiwertig), Barium und Ammonium als Antikorrosionspigment.

Bei dem beschriebenen Epoxyharz vom Bisphenol-Typ (A) handelt es sich um ein Epoxyharz, das durch Kondensation von Bisphenol A /2,2-Bis-(4'-hydroxyphenyl)-propan/ mit Epichlorhydrin hergestellt worden ist und im Handel erhältlich ist. Handelsübliche Epoxyharze vom Bisphenol-Typ sind flüssig oder fest und haben ein Molekulargewicht von etwa 350 bis etwa 3750 und ein Epoxyäquivalent von etwa 180 bis etwa 3500. Typische Beispiele für solche handelsüblichen Epoxyharze vom Bisphenol-Typ sind folgende:

(1) Epikote 815, Epikote 827, Epikote 834, Epikote 1001, Epikote 1004, Epikote 1007 und Epikote 1009 (Handelsbezeichnungen für Produkte der Firma Shell Chemical Co.),



SDOCID: <DE__2462453A1_I_>

(2) DER 330, DER 331, DER 334, DER 337, DER 661, DER 664, DER 667 und DER 669 (Handelsbezeichnungen für Produkte der Firma Dow Chemical Co.),

(3) Araldite GY250, Araldite GY252, Araldite GY260, Araldite GY280, Araldite GY6071, Araldite GY6084, Araldite GY6097 und Araldite GY6099 (Handelsbezeichnungen für Produkte der Firma Ciba Limited),

(4) ERL 2774 und ERL 2795 (Handelsbezeichnungen für Produkte der Firma Union Carbide Corporation),

(5) Epiclon 850 (Handelsbezeichnung für ein Produkt der Firma Dainippon Ink and Chemicals Incorp.).

Diese handelsüblichen Epoxyharze vom Bisphenol-Typ können einzeln oder auch in Form von Mischungen aus zwei oder mehreren von ihnen verwendet werden. Dieses Epoxyharz vom Bisphenol-Typ wird als Träger bzw. Verdünnungsmittel (Bindemittel) verwendet. Die Verwendung eines flüssigen Epoxyharzes ist bevorzugt, weil es leicht emulgiert wird, wenn das Epoxyharz vom Bisphenol-Typ jedoch fest ist, kann es in Wasser emulgiert oder dispergiert werden, indem man es mit einem anderen flüssigen Epoxyharz mischt, um es darin zu lösen, oder indem man es unter Erwärmen schmilzt.

In Kombination mit dem oben angegebenen Epoxyharz vom Bisphenol-Typ (A) werden ein Zusatzharz (B) aus der Gruppe (1) der Epoxyharze vom Novolak-Typ, (2) der Epoxyharze vom Dimersäure- oder Trimersäure-Typ und (3) der Epoxyharze vom methyl-substituierten Bisphenol-Typ verwendet.

Geeignete Harze der genannten Typen (1) bis (3) werden in der DT-OS 2 446 092 beschrieben.



NSDOCID: <DE___2462453A1_I_>

Eine Möglichkeit, um die Kristallisation zu verhindern, die erfindungsgemäß angewendet werden kann, ist die kombinierte Verwendung des oben erwähnten Epoxyträgerharzes vom Bisphenol-Typ mit mindestens einem Vertreter aus der Gruppe der obengenannten Harze (1) bis (3), von denen jedes mit dem Trägerharz (Bindemittelharz) kompatibel ist und eine ähnliche Struktur wie das Trägerharz aufweist, die sich jedoch in einem Teil der Struktur davon unterscheidet. Das zusätzliche Epoxyharz (1), (2) oder (3) wird in das Epoxyharz vom Bisphenol-Typ in einer solchen Menge eingearbeitet, daß das Zusatzharz 2 bis 50 Gew.-% der Summe aus dem Epoxyharz vom Bisphenol-Typ und dem zusätzlichen Epoxyharz ausmacht. Wenn die Menge des zusätzlichen Epoxyharzes (1), (2) oder (3) weniger als 2 Gew.-% beträgt, kann kein wesentlicher Effekt zur Verhinderung der Kristallisation erzielt werden, und wenn die Menge des Zusatzharzes 50 Gew.-% übersteigt, nehmen die Beständigkeit gegen Salz, die Wasserbeständigkeit und die Feuchtigkeitsbeständigkeit des daraus resultierenden Filmes ab.

Wie oben angegeben, ist es möglich, durch Einarbeitung einer geeigneten Menge mindestens eines Vertreters aus der Gruppe der zusätzlichen Epoxyharze (1) bis (3) in das Epoxyharz vom Bisphenol-Typ, von denen jedes mit dem Epoxyharz vom Bisphenol-Typ kompatibel ist und eine ähnliche Struktur wie das Epoxyharz vom Bisphenol-Typ aufweist, in einem Teil der Struktur jedoch ganz verschieden davon ist, die Ausrichtung der Moleküle des Epoxyharzes vom Bisphenol-Typ, die zur Kristallisation führt, und damit die Kristallisation selbst bei niedrigen Temperaturen zu verhindern. Das obengenannte Epoxyharz vom Bisphenol-Typ oder seine Mischung mit dem oben-

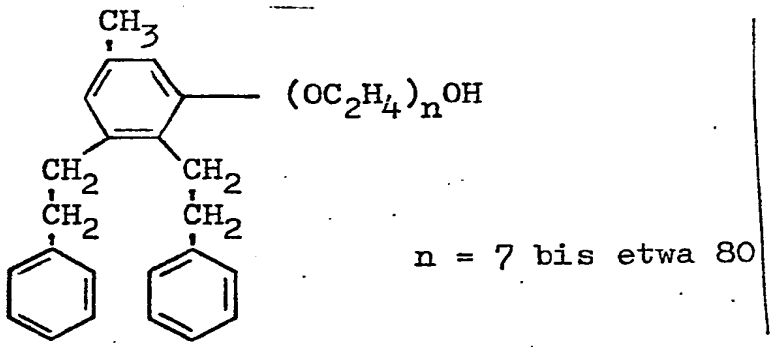


SDOCID: <DE___2462453A1_I_>

genannten zusätzlichen Epoxyharz (1), (2) oder (3) wird mit einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel nach üblichen Verfahren in Wasser emulgiert.

Beispiele für geeignete nicht-ionische oberflächenaktive Mittel sind oberflächenaktive Mittel vom Alkylarylläther-Typ mit einem HLB-Wert von 10,9 bis 19,5, wie Polyoxyäthylennonylphenyläther und Polyoxyäthylenoctylphenyläther, oberflächenaktive Mittel vom Alkyläther-Typ mit einem HLB-Wert von 10,8 bis 16,5, wie Polyoxyäthylenlauryläther und Polyoxyäthylenoleyläther, oberflächenaktive Mittel vom Alkylester-Typ mit einem HLB-Wert von 9,0 bis 16,5, wie Polyoxyäthylenlaurat, Polyoxyäthylenoleat und Polyoxyäthylenstearat, sowie oberflächenaktive Mittel vom polyoxyäthylen-benzylierten Phenyl-Typ mit einem HLB-Wert von 9,2 bis 18.

Eine andere Möglichkeit zur Verhinderung der Kristallisation, die erfindungsgemäß angewendet werden kann, ist die Verwendung eines polyoxyäthylen-benzylierten Phenyläthers der Struktur:




n = 7 bis etwa 80

mit einem HLB-Wert von mindestens 15 als oberflächenaktives Mittel zum Emulgieren des obengenannten Epoxyharzes vom Bisphenol-Typ oder seiner Mischung mit dem zusätzlichen Epoxyharz in Wasser. Als polyoxyäthylenbenzylierter Phenyläther können z.B. Handelsprodukte,



VSDOCID: <DE___2462453A1_I_>

wie Newcoal714 (HLB = 15) und Newcoal 723 (HLB = 16,6) (Handelsbezeichnungen für Produkte der Firma Nippon Nyukazai Co. Ltd.) und Emulgen A-500 (HLB = 18) (Handelsbezeichnung für ein Produkt der Firma Kao-Atlas Co. Ltd.), verwendet werden.

Zum Emulgieren des Epoxyharzes wird der polyoxyäthylen-benzylierte Phenyläther mit einem HLB-Wert von mindestens 15 in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Epoxyharz, verwendet.

Ein polyoxyäthylen-benzylierter Phenyläther mit einem HLB-Wert von nicht mehr als 15 weist keinen ausreichenden Effekt auf und selbst wenn die Kristallisation durch Verwendung dieses Äthers bis zu einem gewissen Grade verhindert wird, hält der Effekt nur höchstens etwa 30 Tage lang an.

Wie oben angegeben, kann das unerwünschte Phänomen der Kristallisation erfindungsgemäß in wirksamer Weise dadurch verhindert werden, daß man zu dem Epoxyharz vom Bisphenol-Typ mindestens einen Vertreter aus der Gruppe der oben angegebenen Zusatzharze (1) bis (3), die mit dem Epoxyharz vom Bisphenol-Typ kompatibel sind und eine ähnliche Struktur wie das Epoxyharz vom Bisphenol-Typ aufweisen, die jedoch in einem Teil der Struktur davon völlig verschieden sind, zugibt oder das Epoxyharz vom Bisphenol-Typ mit einem polyoxyäthylen-benzylierten Phenyläther mit einem HLB-Wert von mindestens 15 in Wasser emulgiert. Wenn die oben erwähnten beiden Möglichkeiten in Kombination angewendet werden, kann der Kristallisationsverhinderungseffekt stark verbessert werden.



SDOCID: <DE___2462453A1_I_>

Der erfindungsgemäße Härter kann der beschriebenen Zubereitung zugesetzt werden, um das obengenannte Epoxyharz auszuhärten. Als Härter können bekannte Verbindungen, wie z.B. wasserlösliche und wasserdispergierbare Polyamidharze, Aminaddukte, Polyamine und dergl., verwendet werden.

Wenn es erwünscht ist, die Filmbildungseigenschaften insbesondere unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen zu verbessern, können gute Ergebnisse erhalten werden, wenn ein aus einer Dimersäure und einem Polyätherdiamin hergestelltes Polyamidharz, vorzugsweise ein solches Polyamidharz mit einem Aminwert von 250 bis 500, als Härter verwendet wird.

Bei der zur Herstellung des oben erwähnten Polyamidharzes verwendeten Dimersäure (dimer acid) handelt es sich um ein Produkt, das hergestellt wird durch Verwendung einer ungesättigten Fettsäure mit 18 Kohlenstoffatomen als Ausgangsmaterial, und das Produkt besteht hauptsächlich aus einer dimeren Säure und enthält geringe Mengen einer trimeren Säure und einer monomeren Säure. Beispiele für Polyätherdiamine, die zur Herstellung des oben erwähnten Polyamidharzes verwendet werden können, sind folgende:

$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-NH_2$,

$NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH-O-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$,

$NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$,

$NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

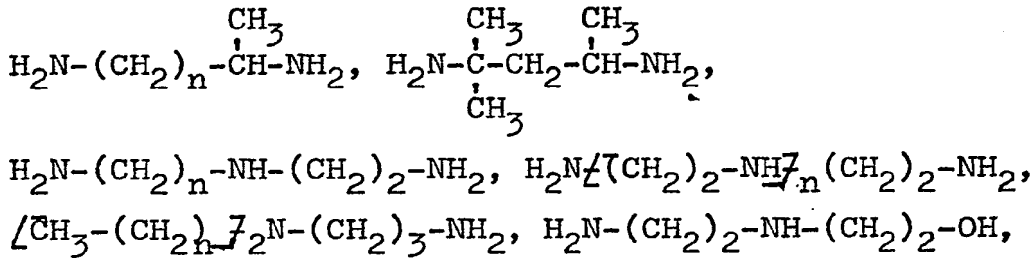
und dergleichen.

Das gewünschte Polyamidharz kann hergestellt werden durch Umsetzung eines solchen Polyätherdiamins mit der Dimersäure bei 150 bis 250°C für einen Zeitraum von 1 bis 4 Stunden nach üblichen Verfahren.

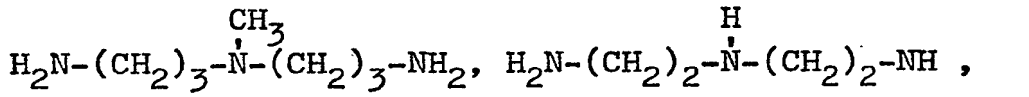


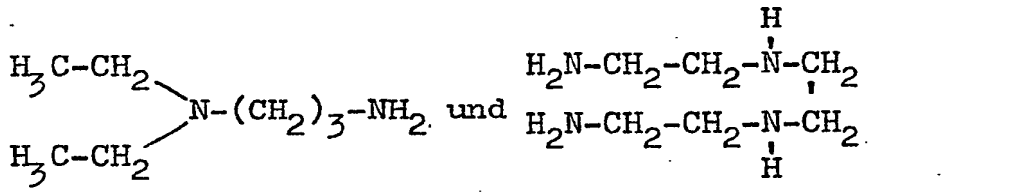
VSDOCID: <DE___2462453A1_I_>

Erfindungsgemäß kann das gewünschte Polyamidharz, das vorzugsweise einen Aminwert von 250 bis 500 aufweist, auch hergestellt werden durch Substituieren eines Teils des Polyätherdiamins durch ein oder mehrere aliphatische Amine, wie z.B. $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$,









Das aliphatische Amin wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Mol pro Mol des Polyätherdiamins verwendet.

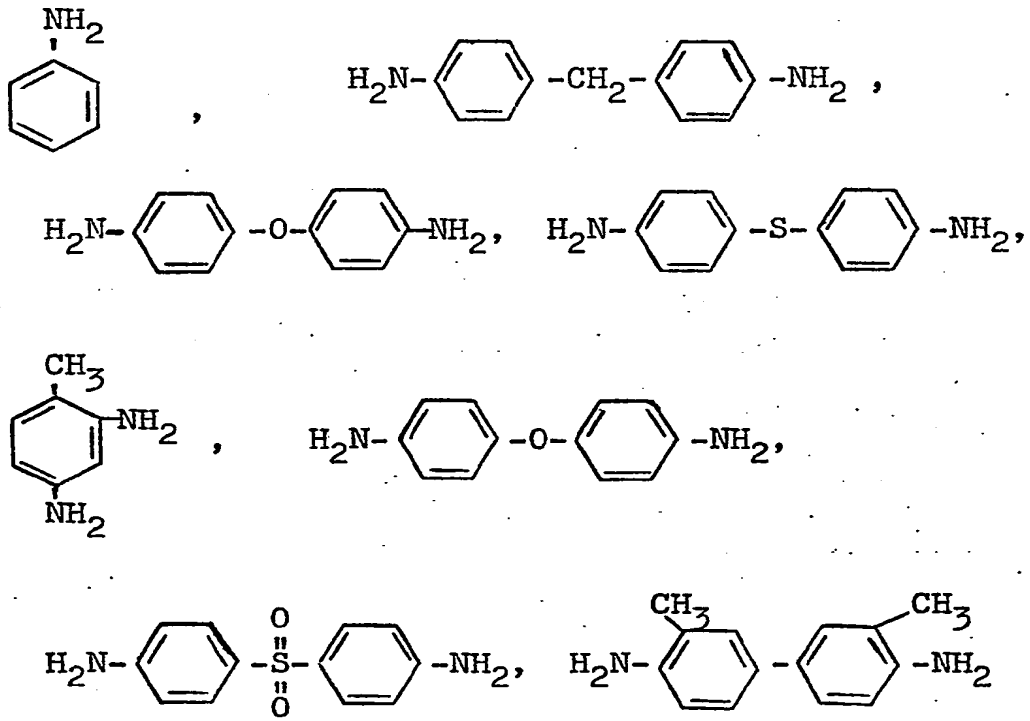
Um das Molekulargewicht des Polyamidharz-Härters zu erhöhen, ist es möglich, bei der Umsetzung zwischen der Dimersäure und dem Polyätherdiamin oder bei der Umsetzung zwischen der Dimersäure, dem Polyätherdiamin und einem aliphatischen Amin ein Kettenverlängerungsmittel zuzusetzen und damit umzusetzen. Als Kettenverlängerungsmittel kann beispielsweise Acrylnitril, Methylmethacrylat, Formaldehyd, ein Epoxyharz vom Polyglykol-Typ, ein Epoxyharz vom Glyzerin-Typ oder dergleichen, verwendet werden. Wenn das so erhaltene Polyamidharz



SDOCID: <DE__2462453A1_I_>

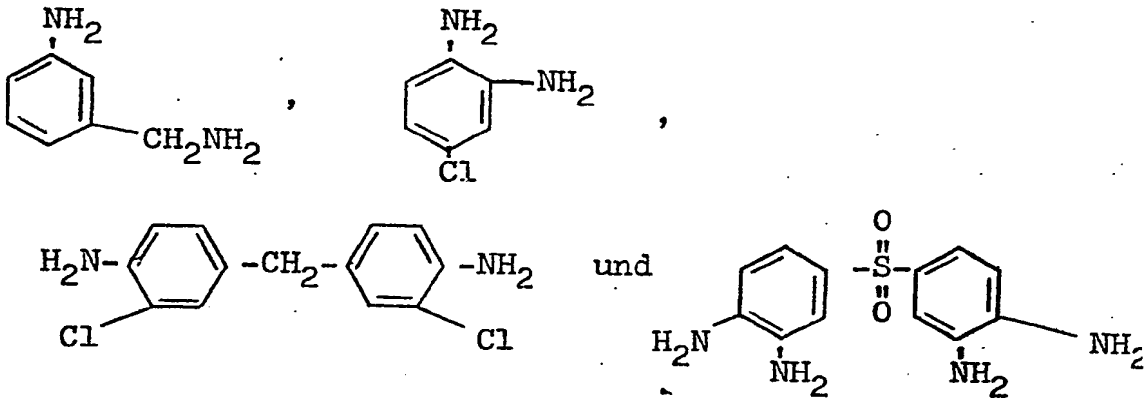
mit hohem Molekulargewicht, das vorzugsweise einen Aminwert von 250 bis 500 aufweist, als Härter verwendet wird, weist die daraus resultierende Zubereitung ausgezeichnete Filmbildungseigenschaften unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen auf und liefert einen Film mit ausgezeichneten Antirißbildungseigenschaften.

Außerdem kann in Kombination mit dem obengenannten Polyamidharz eine aromatische Aminverbindung verwendet werden. Beispiele für solche aromatische Aminverbindungen sind folgende: (1) Aromatische Amine mit der nachfolgend angegebenen Struktur (wenn diese Amine bei Raumtemperatur fest sind, werden sie im geschmolzenen Zustand, gemischt mit dem obengenannten Polyamidharz oder einem anderen Härter, wie nachfolgend angegeben, verwendet):





NSDOCID: <DE___2462453A1_I_>



(2) Reaktionsprodukte zwischen einem aromatischen Amin und einem Epoxyharz, die nach üblichen Verfahren hergestellt werden (aromatische Aminaddukte),

(3) Polyamidharze, die unter Verwendung eines aromatischen Amins hergestellt werden.

Wenn eine solche aromatische Aminverbindung in Kombination mit dem obengenannten Polyamidharz-Härter verwendet wird, werden die Feuchtigkeitsbeständigkeit, die Beständigkeit gegen Eintauchen in eine Salzlösung und die Beständigkeit gegen das Salzsprühen in dem daraus resultierenden Film stark verbessert.

Das Verhältnis des obengenannten aromatischen Amins zu dem von der Dimersäure und einem Polyätherdiamin abgeleiteten Polyamidharz sollte vorzugsweise innerhalb eines Bereiches von 5/95 bis 50/50, ausgedrückt durch das Gewichtsverhältnis der nicht-flüchtigen Komponente, liegen.

Der so erhaltene Härter oder die so erhaltene Härterzubereitung wird mit einer Epoxyharzemulsion nach üblichen Verfahren gemischt zur Herstellung einer wäßrigen Epoxyharz-Anstrichzubereitung gemäß der Erfindung.



SDOCID: <DE___2462453A1_I_>

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, daß das Mischungsverhältnis des Epoxyharzes zu dem Härter so ist, daß das Verhältnis der Epoxygruppen zu den reaktionsfähigen Wasserstoffgruppen innerhalb eines Bereiches von 0,5 bis 1,5 liegt.

Die wäßrige Epoxyharz-Anstrichzubereitung der Erfindung kann außerdem auf diesem Gebiet üblicherweise verwendete Zusätze, wie organische Pigmente, anorganische Pigmente, oberflächenaktive Mittel, Eindickungsmittel und dergleichen, enthalten.

Falls die Verwendung eines üblichen Antikorrosionspigmentes vom Chromat-Typ beschränkt ist wegen der Toxizität der aus dem Film herausgelösten Chromionen, wird anstelle des Antikorrosionspigmentes vom Chromat-Typ vorzugsweise mindestens ein Vertreter aus der Gruppe der Molybdänsäuresalze von Strontium, Calcium, Kalium, Eisen (zweiwertig), Barium und Ammonium verwendet.

Das Antikorrosionspigment vom Molybdat-Typ ist nicht-toxisch und seine Korrosionsbeständigkeit ist besser oder vergleichbar mit derjenigen eines üblichen Antikorrosionspigmentes vom Chromat-Typ und es ist außerdem dadurch charakterisiert, daß es die Filmbildungseigenschaften der resultierenden Zubereitung unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen fördert und, selbst wenn die Zubereitung in einer großen Dicke aufgebracht wird, wird die Aushärtung gleichmäßig innerhalb des Filmes erzielt, so daß der Aushärtungsgrad zwischen dem Oberflächenabschnitt und dem Inneren des Filmes nicht variiert (diese Eigenschaft wird nachfolgend als "gleichmäßige Aushärtung" bezeichnet).



JSDOCID: <DE__2462453A1_I_>

Dieses Antikorrosionspigment vom Molybdat-Typ wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-% in die Anstrichzubereitung eingearbeitet. Wenn die eingearbeitete Pigmentmenge weniger als 0,1 Gew.-% beträgt, wird kein wesentlicher Antikorrosionseffekt erzielt, und die Filmbildungseigenschaften unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen werden nicht gefördert. Wenn dagegen die eingearbeitete Pigmentmenge mehr als 20 Gew.-% beträgt, nimmt die Pigmentkonzentration zu und es ist eine Tendenz zur Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften des Filmes zu beobachten. Im Hinblick auf den Rostschutzeffekt und vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen ist es besonders bevorzugt, daß das Antikorrosionspigment vom Molybdat-Typ in einer Menge von 5 bis 10 Gew.-% eingearbeitet wird.

Es wurde gefunden, daß besonders gute Ergebnisse erhalten werden, wenn unter den obengenannten Antikorrosionspigmenten vom Molybdat-Typ Strontiummolybdat oder Calciummolybdat, die durch Calcinieren einer Mischung aus Molybdänoxid und Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat bei 600 bis 800°C hergestellt worden sind, ausgewählt und verwendet wird.

In der wäßrigen Epoxyharz-Anstrichzubereitung der Erfindung wird in die Hauptkomponente (die Epoxyharzemulsion, das Pigment und dergleichen) zum Zeitpunkt der Verwendung (der Aufbringung) der Härter eingemischt und die Mischung wird geeigneterweise mit Wasser verdünnt und die dabei erhaltene verdünnte Mischung kann auf ein zu beschichtendes Substrat nach üblichen Beschichtungsverfahren, beispielsweise durch Bürstenbeschichtung, durch



SDOCID: <DE__2462453A1_I_>

Sprühbeschichtung oder Luftspraybeschichtung, aufgebracht werden. Da die erfindungsgemäße Anstrichzubereitung sehr hohe thixotrope Eigenschaften aufweist, kann durch eine Beschichtung ein dicker Überzug mit einer Dicke von mehr als 100 µ erhalten werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Die darin angegebenen Teile und Prozentsätze beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

Beispiel 1

In einer Hauptkomponente, bestehend aus 10 Teilen rotem Eisenoxid, 35 Teilen Talk, 34 Teilen Wasser, 20 Teilen eines Epoxyharzes vom Bisphenol-Typ (Epikote 828 mit einem Epoxyäquivalent von 190) und 2 Teilen Polyoxyäthylenlaurat (Newcol 150 mit einem HLB-Wert von 10,5, Handelsbezeichnung für ein Produkt der Firma Nippon Nyukazai Co. Ltd.), wurde ein Teil des Epikote 828 durch ein Epoxyharz mit einer ähnlichen Struktur, wie es in der folgenden Tabelle I angegeben ist, ersetzt und es wurde der Zustand der Bildung und des Wachstums der Kristalle untersucht.



VSDOCID: <DE___2462453A1_I_>

Tabelle I

| Probe | zugesetztes Harz Art | Menge | Epikote 828 | Zustand der Bildung und Wachstum der Kristalle[1]) | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| | (methylsubstituiertes Bisphenolepoxyharz) | | | | |
| Vergl. Probe Nr.1 | Epiclon 800 mit einem Epoxyäquivalent von 195 bis 225 | 1% | 99% | beobachtet (nach 10 Tagen) | Vergleich |
| Probe Nr.1 | " | 2% | 98% | nicht beobachtet | erfindungsgemäß |
| Probe Nr. 2 | " | 5% | 95% | nicht beobachtet | erfindungsgemäß |
| Probe Nr. 3 | " | 10% | 90% | nicht beobachtet | erfindungsgemäß |
| | (Epoxyharz vom Novolak-Typ) | | | | |
| Vergl. Probe Nr. 2 | Epikote 152 mit einem Epoxyäquivalent von 172 bis 179 | 1% | 99% | beobachtet (nach 10 Tagen) | Vergleich |
| Probe Nr. 4 | " | 10% | 90% | nicht beobachtet | erfindungsgemäß |
| | (Epoxyharz vom Dimersäure-Typ) | | | | |
| Probe Nr. 5 | Epikote 871 mit einem Epoxyäquivalent von 390 bis 470 | 10% | 90% | nicht beobachtet | erfindungsgemäß |

Fußnote:

1) Die oben genannte Hauptkomponente wurde in eine Dose eingeführt und die Dose wurde verschlossen und in einer Thermostatkammer, die bei 0 bis 5°C gehalten wurde, 6 Monate lang ruhig stehen gelassen. Dann wurde die Dose



SDOCID: <DE__2462453A1_I_>

geöffnet. Wenn auf der Anstrichoberfläche glitzernde Kristalle schwammen, dann wurde dies mit "beobachtet" bewertet, wenn keine Kristalle gebildet wurden, wurde dies mit "nicht beobachtet" bewertet. Der obere Teil des Anstriches, in dem die Kristalle gebildet wurden, wurde abgegossen und mit Wasser gewaschen und der Rest wurde mit einem Mikroskop untersucht, um die Bildung von Kristallen zu bestätigen (in den folgenden Beispielen wurde der Zustand der Bildung und des Kristallwachstums nach dem obigen Verfahren untersucht).

Aus den Ergebnissen der vorstehenden Tabelle I geht hervor, daß in den Komponenten mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung die Bildung von Kristallen für einen Zeitraum von 6 Monaten oder mehr nicht beobachtet wurde und daß sie eine ausgezeichnete Lagerbeständigkeit aufwiesen. Wenn in jede dieser Hauptkomponenten ein Härter eingearbeitet wurde und die Anstrichzubereitungen auf ein Substrat aufgebracht wurden, wurden Filme erhalten, die den aus üblichen wäßrigen Epoxyharzanstrichen hergestellten Filmen in bezug auf bestimmte Eigenschaften, wie die Wasserbeständigkeit, die Chemikalienbeständigkeit, die Korrosionsbeständigkeit und dergleichen, überlegen oder mit ihnen vergleichbar waren.

Wenn ein von einer Dimersäure und einem Polyätherdiamin abgeleitetes Polyamidharz, z.B. ein Polyamidharz mit einem Aminwert von 350, das durch Kondensieren von 1 Mol einer Dimersäure mit 12 Mol $H_2N-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-NH_2$ hergestellt worden ist, oder eine durch Mischen des obigen Polyamidharzes mit einem Mischungsgewichtsverhältnis von 1 : 1 mit einem durch Umsetzung eines Epoxyharzes



VSDOCID: <DE__2462453A1_I_>

vom Bisphenol-Typ (Epikote 828) mit m-Phenylendiamin in einem Molverhältnis von 2 : 1 hergestellte Mischung als Härter verwendet wurde und dieser Härter mit der Hauptkomponente so gemischt wurde, daß die Epoxygruppen in der Emulsion und die reaktionsfähigen Wasserstoffgruppen in dem Härter äquivalent zueinander waren, wurden ausgezeichnete Filmbildungseigenschaften unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen und ein Film mit ausgezeichneten chemischen und physikalischen Eigenschaften erhalten.

In den in der Tabelle I angegebenen Zubereitungen wurde zur Bewertung des Kristallisationsverhinderungseffektes die Formulierung der Komponenten in jeder Zubereitung fast gleich gemacht, es wurde jedoch bestätigt, daß entsprechende Ergebnisse erhalten wurden, wenn andere Epoxyharze verwendet wurden oder übliche organische oder anorganische Pigmente oder dergleichen eingearbeitet wurden.

Beispiel 2

20 Teile eines Epoxyharzes vom Bisphenol-Typ (DER 331) wurden mit einem polyoxyäthylen-benzylierten Phenyläther mit einem HLB-Wert von 15 (Newcol 714) in Wasser emulgiert und zu der Emulsion wurden nach einem üblichen Verfahren 10 Teile rotes Eisenoxid und 35 Teile Talk zugegeben. Der Zustand der Bildung und das Wachstum der Kristalle in der Hauptkomponente (Probe Nr. 6) wurde untersucht. Zum Vergleich wurde eine Hauptkomponente (Vergleichsprobe Nr. 3) auf die gleiche Weise wie oben hergestellt, wobei diesmal jedoch anstelle des polyoxyäthylen-benzylierten Phenyläthers Polyoxyäthylenlaurat mit



SDOCID: <DE__2462453A1_I_>

einem HLB-Wert von 10,5 verwendet wurde und auch hier wurden der Zustand der Bildung und das Wachstum der Kristalle untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II angegeben:

Tabelle II

| Probe | Zustand der Bildung und Wachstum der Kristalle | Bemerkungen |
|---|---|---|
| Probe Nr. 6 | nicht beobachtet | erfindungsgemäß |
| Vergleichsprobe Nr. 3 | beobachtet (nach Ablauf von 10 Tagen wurden Kristalle gebildet) | Vergleich |

Der in Beispiel 1 hergestellte Härter wurde mit der erfindungsgemäßen Harzkomponente gemischt unter Bildung einer wäßrigen Epoxyharz-Anstrichzubereitung.

Ein aus der Anstrichzubereitung hergestellter Film wies ausgezeichnete chemische und physikalische Eigenschaften auf.

Beispiel 3

Der Zustand der Bildung und das Wachstum von Kristallen wurde in den auf die gleiche Weise wie im Beispiel 2 hergestellten Hauptkomponenten, wobei diesmal jedoch zum Emulgieren des Epoxyharzes vom Bisphenol-Typ ein polyoxyäthylen-benzylierter Phenyläther mit den in der folgenden Tabelle III angegebenen HLB-Werten verwendet wurde, untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III angegeben.



\SDOCID: <DE__2462453A1_I_>

Tabelle III

| Probe | HLB-Wert und Handelsname des oberflächenaktiven Mittels | Stadium der Bildung und Wachstum der Kristalle | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| Vergleichsprobe Nr. 4 | 9,2 (Newcol 704*) | beobachtet (nach 10 Tagen) | Vergleich |
| Vergleichsprobe Nr. 5 | 12,5 (Newcol 707*) | beobachtet (nach 20 Tagen) | Vergleich |
| Probe Nr. 7 | 15 (Newcol 714*) | nicht beobachtet | erfindungsgemäß |
| Probe Nr. 8 | 16,6 (Newcol 723*) | nicht beobachtet | erfindungsgemäß |
| Probe Nr. 9 | 18 (Emulgen A-500**) | nicht beobachtet | erfindungsgemäß |

* hergestellt von der Firma Nippon Nyukazai Co. Ltd.
** hergestellt von der Firma Kao-Atlas Co. Ltd.

Der in Beispiel 1 hergestellte Härter wurde mit jeder erfindungsgemäßen Hauptkomponente gemischt unter Bildung einer wäßrigen Epoxyharz-Anstrichzubereitung. Ein aus jeder Anstrichzubereitung hergestellter Film wies ausgezeichnete chemische und physikalische Eigenschaften auf.

Beispiel 4

Ein methylsubstituiertes Bisphenolharz (Epiclon 800 mit einem Epoxyäquivalent von 195 bis 225), ein Epoxyharz vom Novolak-Typ (Epikote 152 mit einem Epoxyäquivalent von 172 bis 179) oder ein Epoxyharz vom Dimersäure- oder Trimersäure-Typ (Epikote 871 mit einem Epoxyäquivalent



SDOCID: <DE__2462453A1_I_>

von 390 bis 470) wurden in ein Epoxyharz vom Bisphenol-Typ (Epikote 828) in einer in der folgenden Tabelle IV angegebenen Menge eingearbeitet. 20 Teile der so hergestellten Harzmischung wurden in 5 Teilen Wasser mit einem polyoxyäthylen-benzylierten Phenyläther mit einem HLB-Wert von 16,6 emulgiert. Die so erhaltene Emulsion wurde mit einer Zubereitung aus 10 Teilen rotem Eisenoxid, 35 Teilen Talk und 30 Teilen Wasser gemischt unter Bildung einer Hauptkomponente (einer wäßrigen Epoxyharz-Anstrichemulsion).

Das Stadium der Bildung und des Wachstums der Kristalle wurde bei jeder der so erhaltenen Komponenten untersucht, wobei die in der folgenden Tabelle IV angegebenen Ergebnisse erhalten wurden.

Tabelle IV

| Probe | Zusatzharz Art | Zusatzharz Menge | Menge an Epikote 828 | Stadium der Bildung und des Wachstums der Kristalle* | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| Probe Nr. 10 | Epiclon 800 | 2% | 98% | nicht beobachtet | erfindungsgem. |
| Probe Nr. 11 | " | 5% | 95% | nicht beobachtet | erfindungsgem. |
| Probe Nr. 12 | " | 10% | 90% | nicht beobachtet | erfindungsgem. |
| Probe Nr. 13 | Epikote 152 | 5% | 95% | nicht beobachtet | erfindungsgem. |
| Probe Nr. 14 | " | 10% | 90% | nicht beobachtet | erfindungsgem. |
| Probe Nr. 15 | " | 15% | 85% | nicht beobachtet | erfindungsgem. |



VSDOCID: <DE___2462453A1_I_>

Fortsetzung Tabelle IV

| Probe | Zusatzharz Art | Zusatzharz Menge | Menge an Epikote 828 | Stadium der Bildung und des Wachstums der Kristalle* | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| Probe Nr.16 | Epikote 871 | 10% | 90% | nicht beobachtet | erfindungsgem. |
| Probe Nr.17 | " | 15% | 85% | nicht beobachtet | erfindungsgem. |
| Probe Nr.18 | " | 20% | 80% | nicht beobachtet | erfindungsgem. |

* Das Stadium der Bildung und des Wachstums der Kristalle wurde untersucht, nachdem die Proben 12 Monate lang unter den gleichen Bedingungen, wie im Beispiel 1 angegeben, ruhig stehen gelassen worden waren.

Aus den in den Beispielen 2, 3 und 4 erhaltenen Ergebnissen ist leicht verständlich, daß erfindungsgemäß die Kristallisation auf wirksame Weise verhindert werden kann durch Verwendung eines spezifischen oberflächenaktiven Mittels und daß dieser Effekt weiter verbessert werden kann durch Verwendung eines Epoxyharzes mit einer spezifischen Struktur in Kombination mit einem Epoxyharz vom Bisphenol-Typ.

1 Mol einer Dimersäure wurde mit 12 Mol eines Polyätherdiamins mit der Strukturformel $H_2N-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-NH_2$ gemischt und die Mischung wurde einer Kondensationsreaktion bei 160°C unterworfen. Nachdem das vorhandene Reaktionswasser verbraucht war, wurde die Temperatur weiter erhöht auf 200 bis 250°C und das Kondensationsprodukt wurde 3 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten, wo-



SDOCID: <DE__2462453A1_I_>

bei ein Polyamidharz mit einem Aminwert von 350 erhalten wurde, das als Härter verwendet wurde.

Der so erhaltene Härter wurde in die Hauptkomponente der obigen Probe Nr. 10, 14 oder 17 eingearbeitet, so daß das Verhältnis der Epoxygruppen zu den reaktionsfähigen Wasserstoffgruppen 1,0 betrug. Jeder Anstrich wies ausgezeichnete Filmbildungseigenschaften auf, selbst wenn er unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen aufgebracht wurde, und er lieferte einen Film mit ausgezeichneten physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Beispiel 5

Es wurde eine Hauptkomponente hergestellt durch Einarbeiten von 10 Teilen rotem Eisenoxid, 20 Teilen Talk, 12 Teilen Calciumcarbonat und 30 Teilen Wasser in eine Epoxyharzemulsion, bestehend aus 27 Teilen eines Bisphenolepoxyharzes (mit einem Epoxyäquivalent von 190), 6 Teilen eines polyoxyäthylen-benzylierten Phenyläthers mit einem HLB-Wert von 12 und 6 Teilen Wasser. Dann wurden 12 Teile des in Beispiel 4 hergestellten Polyamidharzhärters mit 88 Teilen der so erhaltenen Hauptkomponente gemischt (Probe Nr. 19). Die Härtungseigenschaften (der beobachtete Härtungsgrad, wenn die Probe in ein bestimmtes Gefäß eingeführt, das Gefäß verschlossen und die Probe in diesem Zustand eine Woche lang ruhig stehen gelassen wurde) und die Filmbildungseigenschaften unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen (der beobachtete Aushärtungsgrad, wenn die Probe auf die innere Oberfläche eines bestimmten Gefäßes aufgebracht, das Gefäß verschlossen und die beschichtete Probe eine Woche lang ruhig stehen gelassen wurde) wurden untersucht und es wurden dabei die in der folgenden Tabelle V angegebenen Ergebnisse erhalten.



VSDOCID: <DE__2462453A1_I_>

Beispiel 6

Auf die gleiche Weise wie im Beispiel 5 wurden Polyamidharze mit einem Aminwert von 320 oder 290 hergestellt durch Umsetzung von 1 Mol einer Dimersäure mit 10 oder 8 Mol eines Polyätherdiamins mit der Struktur $NH_2-(CH_2)_3-O-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-O-(CH_2)_3-NH_2$. Diese Polyamidharze wurden mit der in Beispiel 5 erhaltenen Hauptkomponente bei Mischungsverhältnissen von 10 : 90 (Probe Nr. 20) bzw. 15 : 85 (Probe Nr. 21) gemischt. Dann wurden die Aushärtungs- und Filmbildungseigenschaften unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen untersucht, wobei die in der folgenden Tabelle V angegebenen Ergebnisse erhalten wurden.

Beispiel 7

1 Mol einer Dimersäure wurde mit 3 Mol eines Polyätherdiamins $[H_2N-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-NH_2]$ und 7 Mol eines aliphatischen Amins (Triäthylentetramin) gemischt und es wurden 5 Mol Methylmethacrylat und 0,3 Mol eines Epoxyharzes vom Polyglykol-Typ (ein Produkt der Firma Nitto Kasei Co. Ltd., vertrieben unter der Handelsbezeichnung "Eponitt 014") als Kettenverlängerungsmittel zu der Mischung zugegeben. Auf die gleiche Weise wie im Beispiel 4 wurde die Mischung unter Erhitzen umgesetzt zur Herstellung eines Polyamidharzes mit einem Aminwert von 442.

Das so erhaltene Harz wurde mit der in Beispiel 5 hergestellten Hauptkomponente in einem vorgeschriebenen Mischungsverhältnis (Probe Nr. 22) gemischt und die dabei erhaltene Zubereitung wurde den oben erwähnten Vergleichsversuchen unterworfen, wobei die in der folgenden Tabelle V angegebenen Ergebnisse erhalten wurden.



SDOCID: <DE___2462453A1_I_>

Beispiel 8

Auf die gleiche Weise wie im Beispiel 7 wurden Polyamidharze hergestellt unter Verwendung der nachfolgend angegebenen Komponenten und jedes Polyamidharz wurde mit der im Beispiel 5 hergestellten Hauptkomponente gemischt und die Zubereitung wurde den oben erwähnten Vergleichsversuchen unterworfen, wobei die in der folgenden Tabelle V angegebenen Ergebnisse erhalten wurden.

Probe Nr. 23:
1 Mol einer Dimersäure, 5 Mol Triäthylentetramin, 3 Mol eines Polyätherdiamins $[NH_2-(CH_2)_3-O-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-O-(CH_2)_3-NH_2]$, 4 Mol Methylmethacrylat und 0,25 Mol Eponitt 014; das erhaltene Polyamidharz hatte einen Aminwert von 405.

Probe Nr. 24:
1 Mol einer Dimersäure, 12 Mol eines Polyätherdiamins $[NH_2-(CH_2)_3-O-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-O-(CH_2)_3-NH_2]$, 5 Mol Methylmethacrylat und 1 Mol eines Epoxyharzes vom Glyzerin-Typ (Epikote 812 mit einem Epoxyäquivalent von 150 bis 170); das erhaltene Polyamidharz hatte einen Aminwert von 293.

Probe Nr. 25:
1 Mol einer Dimersäure, 10 Mol eines Polyätherdiamins $[NH_2-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-NH_2]$, 4 Mol Methylmethacrylat und 3 Mol Formaldehyd; das erhaltene Polyamidharz hatte einen Aminwert von 289.

Probe Nr. 26:
1 Mol einer Dimersäure, 6 Mol eines Polyätherdiamins $[NH_2-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-NH_2]$, 4 Mol Triäthylen-



VSDOCID: <DE___2462453A1_I_>

tetramin, 4 Mol Methylmethacrylat und 0,5 Mol Epikote 812; das erhaltene Polyamidharz hatte einen Aminwert von 378.

Beispiel 9

Ein Epoxyharz vom Bisphenol-Typ (Epikote 828 mit einem Epoxyäquivalent von 184 bis 194) wurde mit m-Phenylendiamin in einem Molverhältnis von 2 : 1 umgesetzt zur Herstellung eines Aminaddukts.

Das Aminaddukt wurde in Kombination mit dem in Beispiel 7 erhaltenen Polyamidharz in einem vorgeschriebenen Mischungsverhältnis (Proben Nr. 27 und Nr. 28) verwendet und die bei den Vergleichsversuchen erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle VI angegeben. Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle VI (Vergleichsprobe Nr. 6) auch die Ergebnisse angegeben, die erhalten wurden, wenn das obige Aminaddukt allein als Härter verwendet wurde.

Beispiel 10

Die Ergebnisse, die erhalten wurden, wenn ein Teil des in Beispiel 7 erhaltenen Polyamidharzes durch m-Phenylendiamin ersetzt wurde, sind in der folgenden Tabelle VI angegeben (Probe Nr. 29).

Beispiel 11

Eine Dimersäure wurde mit m-Phenylendiamin nach einem üblichen Verfahren umgesetzt zur Herstellung eines Polyamidharzes. Die Ergebnisse, die erhalten wurden, wenn das



SDOCID: <DE___2462453A1_I_>

so erhaltene Harz in Kombination mit dem in Beispiel 7 erhaltenen Polyamidharz in einem vorgeschriebenen Mischungsverhältnis (Proben Nr. 30 und Nr. 31) verwendet wurde, und die Ergebnisse, die erhalten wurden, wenn das obige Harz, hergestellt aus einer Dimersäure und m-Phenylendiamin, allein als Härter verwendet wurde (Vergleichsprobe Nr. 7), sind in der folgenden Tabelle VI angegeben.

Zum Vergleich wurden auf die gleiche Weise wie im Beispiel 7 Polyamidharze aus den nachfolgend angegebenen Komponenten hergestellt und jedes der so hergestellten Polyamidharze wurde mit der obengenannten Hauptkomponente gemischt und die dabei erhaltene Zubereitung wurde Vergleichsversuchen unterworfen, wobei die in der Tabelle V angegebenen Ergebnisse erhalten wurden.

Vergleichsprobe Nr. 8:
1 Mol einer Dimersäure, 10 Mol m-Xyloldiamin, 4 Mol Methylmethacrylat und 0,5 Mol Epikote 812; das erhaltene Polyamidharz hatte einen Aminwert von 302.

Vergleichsprobe Nr. 9:
1 Mol einer Dimersäure, 15 Mol m-Xyloldiamin und 4 Mol Methylmethacrylat; das erhaltene Polyamidharz hatte einen Aminwert von 383.

Vergleichsprobe Nr. 10:
15 Mol m-Xyloldiamin, 7 Mol Methylmethacrylat und 1 Mol Epikote 812; das erhaltene Harz hatte einen Aminwert von 454.



VSDOCID: <DE__2462453A1_I_>

Vergleichsprobe Nr. 11:
1 Mol einer Dimersäure und 3 Mol Triäthylentetramin; das erhaltene Polyamidharz hatte einen Aminwert von 420.

Tabelle V

Ergebnisse der Vergleichsversuche

| Probe | Mischungsverhältnis Hauptkomponente/Härter | Aushärtungseigenschaften der erhaltenen Anstrichzubereitung[1] | Filmbildungseigenschaften unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen[2] | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Probe Nr. 19 | 88/12 | gut | gut | erfindungsgemäß |
| Probe Nr. 20 | 90/10 | gut | gut | " |
| Probe Nr. 21 | 85/15 | gut | gut | " |
| Probe Nr. 22 | 90/10 | gut | gut | " |
| Probe Nr. 23 | 90,6/9,4 | gut | gut | " |
| Probe Nr. 24 | 87,4/12,6 | gut | gut | " |
| Probe Nr. 25 | 86/14 | gut | gut | " |
| Probe Nr. 26 | 90/10 | gut | gut | " |
| Vergleichsprobe Nr. 8 | 88/12 | schlecht | schlecht | Vergleich |
| " Nr. 9 | 91,4/8,6 | schlecht | schlecht | " |
| " Nr. 10 | 92,4/7,6 | schlecht | schlecht | " |
| " Nr. 11 | 88,8/11,2 | ziemlich gut | schlecht | " |

Fußnoten:

1) Nachdem die Hauptkomponente mit dem Härter gemischt worden war, wurde eine vorgeschriebene Menge der erhaltenen



SDOCID: <DE___2462453A1_I_>

Zubereitung sofort in einen Polyäthylenbecher gegeben und die Zubereitung wurde im verschlossenen Zustand eine Woche lang ruhig stehen gelassen. Dann wurde der Polyäthylenbecher abgezogen, um den Feststoff im Inneren von dem Gefäß zu trennen. Der Feststoff wurde mittels eines Messers in zwei Hälften zerschnitten, um zu untersuchen, ob der äußere Teil und das Innere des Feststoffes vollständig ausgehärtet waren oder nicht. Wenn sowohl der äußere Teil als auch das Innere vollständig ausgehärtet waren, wurde dies mit "gut" bewertet. Wenn der erhaltene Feststoff weich und kautschukartig war, wurde dies mit "schlecht" bewertet, und wenn der Aushärtungsgrad zwischen dem äußeren Teil und dem Inneren verschieden war, wurde dies mit "ziemlich gut" bewertet.

2) Nachdem die Hauptkomponente mit dem Härter gemischt worden war, wurde die Zubereitung auf die innere Oberfläche einer Metalldose aufgebracht und die Dose wurde sofort verschlossen. Die aufgebrachte Zubereitung wurde in diesem Zustand eine Woche lang ruhig stehen gelassen. Dann wurde die Dose geöffnet und der Zustand des Filmes wurde mit den Fingern untersucht. Wenn keine Abnormalität zu fühlen war, wurde dies mit "gut" bewertet, und wenn der Film viskos war oder an den Fingern haftete, wurde dies mit "schlecht" bewertet.



VSDOCID: <DE__2462453A1_I_>

SDOCID: <DE__2462453A1_I_>

Tabelle VI

| Probe | Mischungsgewichtsverhältnis[1] | Filmbildungseigenschaften unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen | Eigenschaften des Films (150 µ dicker Film) | | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Salzlösungs-Eintauchtest[2] | Salzsprühtest[3] | Feuchtigkeitsbeständigkeit[4] | |
| Probe Nr. 22 | - | gut | 30 Tage | 300 Std. | 300 Std. | erfindungsgemäß |
| Probe Nr. 27 | 80/20 | gut | 60 Tage | 500 Std. | 500 Std. | " |
| Probe Nr. 28 | 50/50 | gut | 60 Tage | 500 Std. | 500 Std. | " |
| Probe Nr. 29 | 80/20 | gut | 60 Tage | 500 Std. | 500 Std. | " |
| Probe Nr. 30 | 80/20 | gut | 60 Tage | 500 Std. | 500 Std. | " |
| Probe Nr. 31 | 50/50 | gut | 60 Tage | 500 Std. | 500 Std. | " |
| Vergleichsprobe Nr. 6 | 0/100 | schlecht | nicht getestet, weil sich kein Film bildete | | | Vergleich |
| Vergleichsprobe Nr. 7 | 0/100 | schlecht | nicht getestet, weil sich kein Film bildete | | | " |

Fußnoten:

1) Verhältnis von (von Dimersäure und einem Polyätherdiamin abgeleitetes Polyamidharz)/(aromatisches Aminaddukt, aromatisches Amin oder Polyamidharz, hergestellt unter Verwendung eines aromatischen Amins)

2) eingetaucht in eine 3%ige wäßrige NaCl-Lösung

3) eine 5%ige wäßrige NaCl-Lösung wurde bei 35°C aufgesprüht

4) bestimmt bei einer Temperatur von 50°C und einer relativen Feuchtigkeit von 100%.

709809/1090



2462453

Aus den vorstehenden Ergebnissen der Vergleichsversuche geht hervor, daß die erfindungsgemäße Anstrichzubereitung ausgezeichnete Filmbildungseigenschaften unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen aufwies und daß sie unter solchen Bedingungen leicht ausgehärtet werden konnte, wenn Wasser vorhanden war. Dementsprechend konnte die erfindungsgemäße Anstrichzubereitung einen Film mit ausreichenden Eigenschaften bilden, selbst wenn sie in einer verschlossenen Kammer oder auf die innere Oberfläche eines verschlossenen Behälters aufgebracht wurde.

Wenn die Anstrichzubereitung in üblichem Zustand (unter niedrigen Feuchtigkeitsbedingungen oder unter einem Luftstrom) aufgebracht wurde, konnte sie einen Film mit Eigenschaften bilden, die denjenigen von aus üblichen Anstrichen hergestellten Filmen überlegen oder mit ihnen vergleichbar waren.

In den obigen Proben Nr. 21, 25, 26, 27, 28, 29, 30 und 31 wurde zum Emulgieren des Epoxyharzes in Wasser ein polyoxyäthylen-benzylierter Phenyläther mit einem HLB-Wert von 16,6 verwendet und die obigen Vergleichsversuche wurden durchgeführt. Dabei wurde gefunden, daß in jedem Falle ein Anstrich mit einer guten Lagerbeständigkeit, in dem bei niedrigen Temperaturen keine Kristalle gebildet wurden, erhalten wurde.

Beispiel 12

9 Teile rotes Eisenoxid, 10 Teile Talk, 9 Teile Strontiummolybdat und 30 Teile Wasser wurden miteinander gemischt. Dann wurde die Mischung mit einer durch Emulgieren von 20 Teilen eines Epoxyharzes vom Bisphenol-Typ



VSDOCID: <DE___2462453A1_I_>

in 7 Teilen Wasser mit 2 Teilen eines polyoxyäthylenbenzylierten Phenoläthers mit einem HLB-Wert von 16,6 hergestellten Epoxyharzemulsion gemischt unter Bildung einer Hauptkomponente.

Durch Kondensieren von 1 Mol einer Dimersäure mit 10 Mol eines Polyätherdiamins $/H_2N-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-(CH_2)_2-NH_2/$ bei 160°C nach einem üblichen Verfahren und Umsetzen des Kondensats bei 200 bis 250°C wurde ein Polyamidhärter mit einem Aminwert von 320 hergestellt.

Die obige Hauptkomponente wurde mit dem so erhaltenen Härter bei einem Mischungsgewichtsverhältnis von 90/10 gemischt unter Bildung einer erfindungsgemäßen Anstrichzubereitung. Die Anstrichzubereitung wurde in einer Dikke von 150 µ auf ein Substrat aufgebracht und eine Woche lang natürlich getrocknet. Der dabei erhaltene Film wurde verschiedenen Vergleichsversuchen unterworfen, wobei die in der folgenden Tabelle VII angegebenen Ergebnisse erhalten wurden.

Beispiel 13

Auf die gleiche Weise wie im Beispiel 12 wurde eine Antikorrosions-Anstrichzubereitung hergestellt, wobei diesmal als Härter ein von 1 Mol einer Dimersäure, 7 Mol Triäthylentetramin und 3 Mol eines Polyätherdiamins $/NH_2-(CH_2)_3-O-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-O-(CH_2)_3-NH_2/$ abgeleitetes Polyamid und 7 Teile Calciummolybdat und 13 Teile Talk verwendet wurden.

Beispiel 14

In der Hauptkomponente des Beispiels 12 wurde das Epoxy-



SDOCID: <DE___2462453A1_I_>

harz durch das in der Probe Nr. 12 des Beispiels 4 verwendete Epoxyharz ersetzt. Als Antikorrosionspigment wurden 5 Teile Calciummolybdat verwendet und die Talkmenge wurde auf 15 Teile verändert. In der dabei erhaltenen wäßrigen Epoxyharzemulsion wurde bei niedrigen Temperaturen überhaupt keine Kristallisation hervorgerufen. Als Härter wurde eine Mischung des im Beispiel 12 erhaltenen Polyamidharzes mit einem aromatischen Aminaddukt verwendet.

Die Hauptkomponente wurde mit dem Härter so gemischt, daß die Epoxygruppen in der Emulsion und die reaktionsfähigen Wasserstoffatome im Härter äquivalent waren. Die dabei erhaltene Anstrichzubereitung wurde Vergleichsversuchen unterworfen, wobei die in der folgenden Tabelle VII angegebenen Ergebnisse erhalten wurden.

Beispiel 15

In der Hauptkomponente des Beispiels 12 wurde die Talkmenge auf 13 Teile geändert und als Antikorrosionspigment wurden 5 Teile Kaliummolybdat verwendet.

1 Mol einer Dimersäure, 7 Mol Triäthylentetramin, 3 Mol eines Polyätherdiamins $[H_2N-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-NH_2]$, 5 Mol Methylmethacrylat und 0,3 Mol eines Epoxyharzes vom Polyglykol-Typ (Eponitt 014) wurden auf die gleiche Weise wie im Beispiel 12 miteinander umgesetzt zur Herstellung eines Polyamidharzes mit einem Aminwert von 442, das als Härter verwendet wurde.

Die obige Hauptkomponente wurde mit dem so erhaltenen Härter in einem Mischungsgewichtsverhältnis von 90/10 gemischt zur Herstellung einer Antikorrosions-Anstrichzubereitung.



NSDOCID: <DE__2462453A1_I_>

Beispiel 16

Auf die gleiche Weise wie im Beispiel 15 wurde eine Antikorrosions-Anstrichzubereitung hergestellt, wobei diesmal jedoch als Antikorrosionspigment 5 Teile Bariummolybdat verwendet wurden. Die erhaltene Zubereitung wurde Vergleichsversuchen unterworfen, wobei die in der folgenden Tabelle VII angegebenen Ergebnisse erhalten wurden.

Beispiel 17

In der Hauptkomponente des Beispiels 12 wurde das Epoxyharz durch das in der Probe Nr. 14 des Beispiels 4 verwendete ersetzt und es wurde mit 9 Teilen rotem Eisenoxid, 15 Teilen Talk und 2 Teilen Ammoniummolybdat gemischt.

20 Gew.-% des im Beispiel 15 hergestellten Polyamidharzes wurden durch ein Aminaddukt ersetzt, das durch Umsetzung eines Epoxyharzes vom Bisphenol-Typ (Epikote 828) mit m-Phenylendiamin in einem Verhältnis von 1 : 2 hergestellt worden war, und die dabei erhaltene Mischung wurde als Härter verwendet.

Die obige Hauptkomponente wurde mit dem Härter so gemischt, daß die Epoxygruppen in der Emulsion und die reaktionsfähigen Wasserstoffgruppen in dem Härter zueinander äquivalent waren, wobei eine wäßrige Epoxyharz-Anstrichzubereitung erhalten wurde.

Beispiel 18

Auf die gleiche Weise wie im Beispiel 14 wurde eine wäß-



SDOCID: <DE__2462453A1_I_>

rige Epoxyharz-Anstrichzubereitung hergestellt, wobei diesmal das Epoxyharz durch das in der Probe Nr. 17 des Beispiels 4 verwendete ersetzt wurde, die Talkmenge wurde auf 15 Teile geändert. Als Antikorrosionspigment wurden 5 Teile Strontiummolybdat verwendet.

Beispiel 19

Auf die gleiche Weise wie im Beispiel 12 wurde eine wäßrige Epoxyharz-Anstrichzubereitung hergestellt, wobei diesmal eine Mischung aus 3 Teilen Strontiummolybdat und 5 Teilen Calciummolybdat als Antikorrosionspigment verwendet wurde.

Beispiel 20

Auf die gleiche Weise wie im Beispiel 12 wurde eine wäßrige Epoxyharz-Anstrichzubereitung hergestellt, wobei diesmal als Antikorrosionspigment 9 Teile Eisenmolybdat (zweiwertiges Eisen) verwendet wurden.

Vergleichsbeispiele

Vergleichsprobe Nr. 10:
Die wäßrige Epoxyharzemulsion des Beispiels 12 wurde mit 16 Teilen Talk und 9 Teilen rotem Eisenoxid gemischt zur Herstellung einer Hauptkomponente, die dann mit einem üblichen aliphatischen Aminaddukt als Härter gemischt wurde zur Herstellung einer Anstrichzubereitung.

Vergleichsprobe Nr. 11:
Die wäßrige Epoxyharzemulsion des Beispiels 12 wurde mit 9 Teilen rotem Eisenoxid, 10 Teilen Talk, 10 Teilen



VSDOCID: <DE__2462453A1_I_>

Strontiumchromat und 30 Teilen Wasser gemischt unter Bildung einer Hauptkomponente, die dann mit dem gleichen Härter, wie er in der Vergleichsprobe Nr. 10 verwendet worden war, gemischt wurde zur Herstellung einer Antikorrosions-Anstrichzubereitung.

Vergleichsprobe Nr. 12:
Die wäßrige Epoxyharzemulsion des Beispiels 12 wurde mit 9 Teilen rotem Eisenoxid, 10 Teilen Talk, 10 Teilen Zinkborat und 30 Teilen Wasser gemischt unter Bildung einer Hauptkomponente, die dann mit dem gleichen Härter, wie er in der Vergleichsprobe Nr. 10 verwendet worden war, gemischt wurde unter Bildung einer Anstrichzubereitung.

Tabelle VII

Ergebnisse von Vergleichsversuchen

| Probe | Filmbildungseigenschaften unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen[1] | Gleichmäßige Aushärtung des Films[2] | Salzsprühtest[3] | Feuchtigkeitsbeständigkeit[4] | Salzlösungseintauchtest[5] | Wasserbeständigkeit[6] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (erfindungsgemäß) | | | | | | |
| Beispiel 12 | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| Beispiel 13 | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| Beispiel 14 | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| Beispiel 15 | ⊙ | ⊙ | ⊙ | O | ⊙ | ⊙ |
| Beispiel 16 | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| Beispiel 17 | ⊙ | ⊙ | ⊙ | O | ⊙ | ⊙ |
| Beispiel 18 | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| Beispiel 19 | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| Beispiel 20 | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ |



SDOCID: <DE___2462453A1_I_>

Fortsetzung Tabelle VII

| Probe | Filmbildungseigenschaften unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen[1] | Gleichmäßige Aushärtung des Films[2] | Salzsprühtest[3] | Feuchtigkeitsbeständigkeit[4] | Salzlösungseintauchtest[5] | Wasserbeständigkeit[6] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (Vergleichsbeispiele) | | | | | | |
| Vergleichsprobe Nr. 10 | X | X | X | X | △ | O |
| Vergleichsprobe Nr. 11 | X | X | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| Vergleichsprobe Nr. 12 | X | X | O | O | ⊙ | ⊙ |

⊙ = sehr gut; O = gut; △ = ziemlich schlecht; X = schlecht

Fußnoten:

1) Nachdem die Hauptkomponente mit dem Härter gemischt worden war, wurde die Zubereitung auf die innere Oberfläche eines bestimmten Behälters aufgebracht und der Film wurde im verschlossenen Zustand 7 Tage lang ruhig stehen gelassen. Nach 7 Tagen wurde der Behälter geöffnet und der Zustand des Filmes wurde mit den Fingern untersucht. Dabei wurde geprüft, ob der Film klebrig war oder an den Fingern haftete.

2) Der Anstrich wurde in einer Dicke von etwa 1 cm auf ein Substrat aufgebracht und nach 7 Tagen wurde der Film mit einem Messer zerschnitten, um die Gleichmäßigkeit der Aushärtung zu untersuchen.



VSDOCID: <DE___2462453A1_I_>

3) Es wurde eine 3%ige wäßrige NaCl-Lösung bei 35°C 500 Stunden lang aufgesprüht.

4) Der Film wurde bei einer Temperatur von 50°C und einer relativen Feuchtigkeit von 100% 500 Stunden lang ruhig stehen gelassen.

5) Der Film wurde 30 Tage lang in eine 5%ige wäßrige NaCl-Lösung eingetaucht.

6) Der Film wurde 30 Tage lang in Wasser eingetaucht.

Aus den vorstehenden Ergebnissen der Vergleichsversuche geht hervor, daß die erfindungsgemäße Anstrichzubereitung den Anstrichzubereitungen, die ein übliches Pigment vom Strontiumchromat-Typ enhalten, in bezug auf die Antikorrosionseigenschaften überlegen oder damit vergleichbar ist und daß die erfindungsgemäße Anstrichzubereitung solchen konventionellen Anstrichzubereitungen in bezug auf die Filmbildungseigenschaften unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen und in bezug auf die Gleichmäßigkeit der Aushärtung stark überlegen ist.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen näher erläutert, es ist jedoch für den Fachmann klar, daß diese in vielerlei Hinsicht abgeändert und modifiziert werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird.



SDOCID: <DE___2462453A1_I_>

2462453

# Patentansprüche (vom 26.5.1976)

1. Polyamidhärter für die Verbesserung der Filmbildungseigenschaften wässriger Epoxyharz-Anstrichmassen unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen, dadurch gekennzeichnet, daß er besteht aus einem von einer Dimersäure und einem Polyätherdiamin abgeleiteten Polyamidharz oder einem von einer Dimersäure, einem Polyätherdiamin und einem Kettenverlängerungsmittel und/oder einem aliphatischen Amin abgeleiteten Polyamidharz, gegebenenfalls im Gemisch mit einer aromatischen Aminverbindung.

2. Härter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich dabei um ein Polyamidharz mit einem Aminwert von 250 bis 500 handelt.



ORIGINAL INSPECTED

NSDOCID: <DE___2462453A1_I_>